

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Doc. 1-1 on ss 21 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Use of transition metal diimine complexes as activator for per-oxygen cpds. - in oxidn., washing, cleaning and disinfecting agents

Patent Number : **DE19529905**

International patents classification : C11D-003/39 C11D-003/395

• **Abstract :**

DE19529905 A Use of transition metal (III) complexes of formula (I) as activators for peroxygen cpds. in oxidn., washing-, cleaning- or disinfecting solns. is new. UM = Mn, Fe, Co, Ru or Mo; R = alkylene, alkenylene, phenylene or cycloalkylene (all opt. alkyl- or aryl subst. and being 1-12C such that within R, the shortest sepn. between the N atoms complexed with UM is 1-5C; X = H, OR3, NO2, F, Cl, Br or I; R1-R3 = H or 1-4 C alkyl; Y1, Y2 = H or an electron-withdrawing substit.; Z1, Z2 = H, CO2M, SO3M or NO2; M = H or alkali metal; and A = a charge-balancing the anionic ligand. USE - (I) are esp. useful as activators for peroxygen cpds. such as organic peracids, hydrogen peroxide, perborates, percarbonates and mixts. of these, in washing, cleaning and disinfecting agents.

ADVANTAGE - (I) have powerful bleach-catalysing effect at relatively low temps. of e.g. below 45 deg. C and thus give good bleaching of textile fabrics under energy-saving low temp. wash cycles. (Dwg.0/0)

• **Publication data :**

Patent Family : DE19529905 A1 19970220 DW1997-13 C11D-003/39 9p * AP: 1995DE-1029905 19950815
WO9707192 A1 19970227 DW1997-15 C11D-003/39 Ger 31p
AP: 1996WO-EP03467 19960806 DSRW: AT BE CH DE DK ES
FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

EP-845027 A1 19980603 DW1998-26 C11D-003/39 Ger FD:
Based on WO9707192 AP: 1996EP-0928416 19960806; 1996WO-EP03467 19960806 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

Priority n° : 1995DE-1029905 19950815

Covered countries : 18

Publications count : 3

Cited patents : EP-392592; EP-408131; EP-458397; EP-549271;
EP-630964; EP-693550; WO9623860

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : BLUM H; DIEMERT K; KLAUEI W; MAYER B;
PEGELOW U

• **Accession codes :**

Accession N° : 1997-133790 [13]

Sec. Acc. n° CPI : C1997-043378

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: D09-A01A D11-B01D

E05-L02A E05-L02B E05-L03A E05-M

Derwent Classes : D22 D25 E12

• **Update codes :**

Basic update code : 1997-13

Equiv. update code : 1997-15; 1998-26

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 29 905 A 1**

⑤ Int. Cl.⁸:
C 11 D 3/39
C 11 D 3/395

⑳ Aktenzeichen: 195 29 905.1
㉑ Anmeldetag: 15. 8. 95
㉒ Offenlegungstag: 20. 2. 97

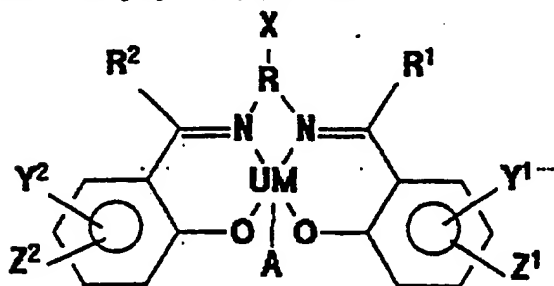
DE 195 29 905 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Blum, Helmut, 40595 Düsseldorf, DE; Pegelow,
Ulrich, Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Mayer, Bernd, Dr.,
40597 Düsseldorf, DE; Kläui, Wolfgang, Prof. Dr.,
40225 Düsseldorf, DE; Diemert, Klaus, Dr., 40627
Düsseldorf, DE

⑤④ **Aktivator Komplexe für Persauerstoffverbindungen**

⑤⑦ Als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen werden Übergangsmetall(III)-Komplexe der Formel



in der
UM Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium oder Molybdän ist,
R für einen Alkyl-, Alkenyl-, Phenyl- oder Cycloalkyl-
rest steht, welcher gegebenenfalls alkyl- und/oder aryl-
substituiert sein kann, mit insgesamt 1 bis 12 C-Atomen,
wobei innerhalb R der kürzeste Abstand zwischen den mit
UM komplexierenden N-Atomen 1 bis 5 C-Atome beträgt,
X für -H, -OR³, -NO₂, -F, -Cl, -Br der -J steht,
R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder
einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen,
Y¹ und Y² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder
einen elektronenverschiebenden Substituenten stehen, wo-
bei Y¹ und Y² nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,
Z¹ und Z² unabhängig voneinander für Wasserstoff, -CO₂M,

-SO₃M oder -NO₂ stehen,
M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall steht und
A für einen ladungsausgleichenden Anionliganden steht,
wobei Z¹ und Z² nicht Wasserstoff sind, wenn Y¹ und/oder Y²
ein Alkylrest ist, und Z¹ und Z² nicht -SO₃M sind, wenn Y¹
und/oder Y² ein Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 4 C-Atomen,
-NO₂ oder ein Halogen ist, verwendet. Wasch- und Reini-
gungsmittel enthalten vorzugsweise 0,0025 Gew.-% bis 0,25
Gew.-% derartiger Aktivator Komplexe.

DE 195 29 905 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

gungs- und Desinfektionsmittel, die derartige Aktivatoren beziehungsweise Katalysatoren enthalten.

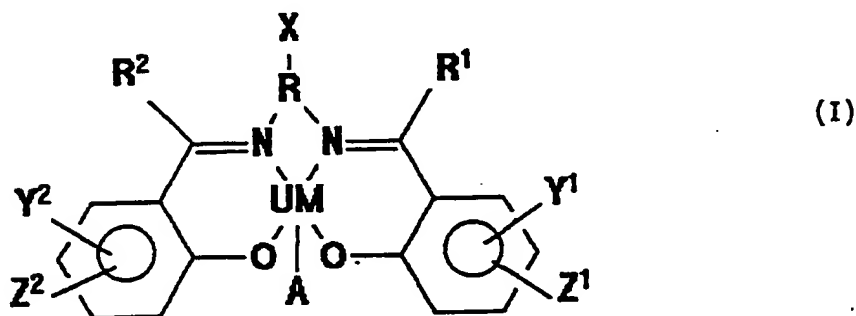
Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit H_2O_2 oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa $80^\circ C$ eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyl-phenylsulfonat, Natrium-isononanoyl-phenylsulfonat und acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wäßriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um $60^\circ C$ im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei $95^\circ C$ eintreten.

Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb 60°C, insbesondere unterhalb 45°C bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

Bei diesen niedrigen Temperaturen läßt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne daß bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre. Ein Ansatzpunkt dazu ergibt sich durch den Einsatz von Übergangsmetallsalzen und -komplexen, wie zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 392 592, EP 443 651, EP 458 397, EP 544 490 oder EP 549 271 vorgeschlagen, als sogenannte Bleichkatalysatoren. Bei diesen besteht, vermutlich wegen der hohen Reaktivität der aus ihnen und der Persauerstoffverbindung entstehenden oxidierenden Intermediate, die Gefahr der Farbveränderung gefärbter Textilien und im Extremfall der oxidativen Textilschädigung. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 630 964 sind bestimmte Mangankomplexe, insbesondere vom Salen-Typ bekannt, welche keinen ausgeprägten Effekt hinsichtlich einer Bleichverstärkung von Persauerstoffverbindungen haben und gefärbte Textilfasern nicht entfärben, aber die Bleiche von in Waschlaugen befindlichem Schmutz oder Farbstoff bewirken können. Die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Perverbindung bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 80°C, insbesondere im Temperaturbereich von ca. 15°C bis 45°C, zum Ziel.

Es wurde nun gefunden, daß Übergangsmetallkomplexe, deren Liganden ansonsten den aus Salicylaldehyd und Bisaminen zugänglichen Bis-Schiff'schen Basen entsprechen, eine deutlich stärkere bleichkatalysierende Wirkung haben, wenn der sich vom Salicylaldehyd ableitende aromatische Ring elektronenverschiebende Substituenten trägt.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß die Verwendung von Übergangsmetal(III)-Komplexen der Formel (I),



in der
 UM für Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium oder Molybdän steht,
 R für einen Alkyl-, Alkenyl-, Phenyl- oder Cycloalkylrest steht, welcher zusätzlich zum Substituent n X
 gegebenenfalls alkyl- und/oder arylsubstituiert sein kann, mit insgesamt 1 bis 12 C-Atomen, wobei innerhalb R
 der kürzeste Abstand zwischen den mit UM komplexierenden N-Atomen 1 bis 5 C-Atome beträgt,
 X für —H, —OR³, —NO₂, —F, —Cl, —Br oder —I steht,
 R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen,

Y¹ und Y² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen elektronenverschiebenden Substituenten stehen, wobei Y¹ und Y² nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,
 Z¹ und Z² unabhängig voneinander für Wasserstoff, —CO₂M, —SO₃M oder —NO₂ stehen,
 M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall wie Lithium, Natrium oder Kalium steht und
 A für einen ladungsausgleichenden Anionliganden steht,
 wobei Z¹ und Z² nicht Wasserstoff sind, wenn Y¹ und/oder Y² ein Alkylrest ist, und Z¹ und Z² nicht —SO₃M sind, wenn Y¹ und/oder Y² ein Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 4 C-Atomen, —NO₂ oder ein Halogen ist, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.

Bevorzugtes Übergangsmetall UM in den Verbindungen der Formel (I) ist Mangan.

Zu den bevorzugten Verbindungen gemäß Formel (I) gehören solche, in denen R eine Methylengruppe, 1,2-Ethylengruppe, 1,3-Propylengruppe, in Position 2 hydroxy- oder nitrosubstituierte 1,3-Propylengruppe, 1,2-Cycloalkylengruppe mit 4 bis 6 C-Atomen, insbesondere eine 1,2-Cyclohexylengruppe, oder eine o-Phenylengruppe ist.

Zu den im Sinne der Erfindung elektronenverschiebenden Substituenten Y¹ und Y² in Formel (I) gehören die Hydroxygruppe, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Aryloxygruppen, die Nitrogruppe, Halogene wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, die Aminogruppe, welche auch mono- oder dialkyliert oder -aryliert sein kann, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 6 C-Atomen, lineare oder verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 5 C-Atomen, und Arylgruppen, welche ihrerseits die vorgenannten Substituenten tragen können. Vorzugsweise weisen die Alkenylgruppen, welche 1 oder 2 C—C-Doppelbindungen enthalten können, mindestens eine Doppelbindung in Konjugation zum Benzolring auf. Zu den bevorzugten Alkenylsubstituenten gehören die Allyl- und die Vinylgruppe. Vorzugsweise stehen die Substituenten Y¹ und Y² in 5-Stellung. Zu den bevorzugt verwendeten Verbindungen gemäß Formel (I) gehören solche, bei denen Y¹ und Y² identisch sind.

Zu den Alkylresten mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere R¹, R² und R³, gehören insbesondere die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, iso-Butyl- und tert-Butyl-Gruppe.

Der ladungsausgleichende Anionligand A in den Verbindungen der Formel (I) kann ein- oder mehrwertig sein, wobei er im letzteren Fall entsprechend mehrere Übergangsmetall-Atome mit den genannten organischen Salen-Liganden neutralisieren kann. Vorzugsweise handelt es sich um ein Halogenid, insbesondere Chlorid, ein Hydroxid, Hexafluorophosphat, Perchlorat oder um das Anion einer Carbonsäure, wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen gemäß Formel (I) können nach im Prinzip bekannten Verfahren durch die Reaktion von Salicylaldehyd oder entsprechenden Ketonen (wenn R¹ und/oder R² ungleich Wasserstoff), welche gegebenenfalls die oben definierten Substituenten Y¹, Y², Z¹ und/oder Z² tragen, mit Diaminen H₂N—R(X)—NH₂ und weiterer Umsetzung des so erhältlichen Salen-Liganden mit Übergangsmetallsalzen hergestellt werden, wie dies zum Beispiel in der europäischen Patentanmeldung EP 630 694 oder von B.B. De, B.B. Lohraj, S. Sivaram und P.K. Dhal in *Macromolecules* 27 (1994), 1291—1296 beschrieben worden ist.

Ein Bleichkatalysator gemäß Formel (I) wird vorzugsweise zum Bleichen von Farbanfärbungen beim Waschen von Textilien, insbesondere in wässriger, tensidhaltiger Flotte, verwendet. Die Formulierung "Bleichen von Farbanfärbungen" ist dabei in ihrer weitesten Bedeutung zu verstehen und umfaßt sowohl das Bleichen von auf dem Textil befindlichen Schmutz, das Bleichen von in der Waschflotte befindlichem, vom Textil abgelöstem Schmutz und das oxidative Zerstören von in der Waschflotte befindlichen Textilfarben, die sich unter den Waschbedingungen von Textilien ablösen, bevor sie auf andersfarbige Textilien aufziehen können.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die einen oben beschriebenen Bleichkatalysator gemäß Formel (I) enthalten und ein Verfahren zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen unter Einsatz eines derartigen Bleichkatalysators.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren und im Rahmen einer erfindungsgemäßen Verwendung kann der Bleichkatalysator im Sinne eines Aktivators überall dort eingesetzt werden, wo es auf eine besondere Steigerung der Oxidationswirkung der Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen ankommt, beispielsweise bei der Bleiche von Textilien oder Haaren, bei der Oxidation organischer oder anorganischer Zwischenprodukte und bei der Desinfektion.

Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, Bedingungen zu schaffen, unter denen die Persauerstoffverbindung und der Bleichkatalysator gemäß Formel (I) miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn beide Reaktionspartner in wässriger Lösung aufeinander treffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des Bleichkatalysators zu einer gegebenenfalls wasch- oder reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittels, das den Bleichkatalysator und gegebenenfalls ein peroxidisches Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder als vorzugsweise wässrige Lösung oder Suspension, zur Lösung zugegeben werden, wenn ein persauerstofffreies Mittel verwendet wird.

Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wässrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage. Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, daß in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10% Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 und 5000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an Bleichkatalysator hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad werden 0,00001 Mol bis 0,1 Mol, vorzugsweise 0,0001 Mol bis 0,002 Mol Aktivator pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch

über- oder unterschritten werden.

Ein erfindungsgemäßes Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel enthält vorzugsweise 0,0025 Gew.-% bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt bis 0,25 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% des Bleichkatalysators gemäß Formel (I) neben üblichen, mit dem Bleichkatalysator verträglichen Inhaltsstoffen. Der Bleichkatalysator kann in im Prinzip bekannter Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein.

Die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäß verwendeten Bleichkatalysator im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, organische und/oder anorganische Persauerstoffverbindungen, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren, Farb- und Duftstoffe, enthalten.

Ein erfindungsgemäßes Desinfektionsmittel kann zur Verstärkung der Desinfektionswirkung gegenüber speziellen Keimen zusätzlich zu den bisher genannten Inhaltsstoffen übliche antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Derartige antimikrobielle Zusatzstoffe sind in den erfindungsgemäßen Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten.

Zusätzlich zu den Bleichkatalysatoren gemäß Formel (I) können, insbesondere in Kombination mit anorganischen Persauerstoffverbindungen, konventionelle Bleichaktivatoren das heißt Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind die eingangs zitierten üblichen Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthylendiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenylsulfonate, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoylbenzolsulfonat, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177.5 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkylsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

Derartige Tenside sind in den erfindungsgemäßen Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, während die erfindungsgemäßen Desinfektionsmittel vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside, enthalten.

Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren, Wasserstoffperoxid und unter den Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Sofern feste Perverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Die Persauerstoffverbindungen können als solche oder in form dieser enthaltenden Mittel, die prinzipiell alle üblichen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittelbestandteile enthalten können, zu der Reinigungslauge zugegeben werden. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wäßriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Falls ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise nicht über 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden, während in den erfindungsgemäßen Desinfektionsmitteln vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, an Persauerstoffverbindungen enthalten sind.

Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure, Polyphosphonsäuren, insbe-

Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO_2 unter 0,95, insbesondere von 1 : 1,1 bis 1 : 12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 2,8. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil im Handel erhältlich. Solche mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1 : 1,9 bis 1 : 2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Sie werden im Rahmen der Herstellung erfindungsgemäßer Mittel bevorzugt als Feststoff und nicht in Form einer Lösung zugegeben. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, in der x, das sogenannte

Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch β -Natriumdisilikate ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ -Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldung JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 293 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 4 : 1 bis 10 : 1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1 : 2 bis 2 : 1 und insbesondere 1 : 1 bis 2 : 1.

Buildersubstanzen sind in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten, während die erfindungsgemäßen Desinfektionsmittel vorzugsweise frei von den lediglich die Komponenten der Wasserhärte komplexierenden Buildersubstanzen sind und bevorzugt nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, an schwermetallkomplexierenden Stoffen, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Aminopolycarbonsäuren, Aminopolyphosphonsäuren und Hydroxypolyphosphonsäuren und deren wasserlösliche Salze sowie deren Gemische, enthalten.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/11347 oder WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 2 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 0,7 Gew.-%, enthalten.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diöle mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen festen Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und Bleichkatalysator gegebenenfalls später zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 486 592 bekanntes, einen Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel in Form wäßriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

Beispiele

Beispiel 1

In einer Lösung, die 2,5 mg Morin in 99,5 ml vollentsalztem Wasser enthielt, wurden 98 mg Natriumperborat-Monohydrat gelöst. Der pH-Wert wurde auf 9,5 eingestellt und mit Hilfe eines pH-Stat-Gerätes während der gesamten nachfolgenden Meßdauer bei diesem Wert gehalten. Ebenso wurde die Temperatur konstant bei 20°C gehalten. 0,5 ml einer Lösung, die den zu testenden Bleichkatalysator in einer Konzentration von 50 ppm bezogen auf Übergangsmetall (Mn) enthielt, wurden zugesetzt. Über einen Zeitraum von 30 Minuten wurde minütlich die Extinktion E der Lösung bei 400 nm gemessen. In der nachfolgenden Tabelle sind die Werte für die prozentuale Entfärbung $D(t)$, berechnet nach $D(t) = [E(t) - E(O)]/E(O) \cdot 100$, angegeben.

Getestet wurden die nach bekannten Verfahren hergestellten Komplexe [N,N'-Bis(2-hydroxy-5-vinylphenyl)-methylen]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-chlorid (E1; Formel (I) mit $UM = Mn$, $R = 1,2$ -Cyclohexylen, $Y^1 = Y^2 = Vinyl$, $R^1 = R^2 = X = Z^1 = Z^2 = H$, $A = Cl$) und [N,N'-Bis(2-hydroxy-5-nitrophenyl)-methylen]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-acetat (E2; Formel (I) mit $UM = Mn$, $R = 1,2$ -Cyclohexylen, $Y^1 = Y^2 = NO_2$, $R^1 = R^2 = X = Z^1 = Z^2 = H$, $A = Acetat$) im Sinne der Erfindung sowie zum Vergleich [N,N'-Bis(2-hydroxyphenyl)-methylen]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-chlorid (V1), [N,N'-Bis(2-hydroxyphenyl)-methylen]-1,2-diaminoethan]-mangan-(III)-chlorid (V2) und [N,N'-Bis(2-hydroxy-5-sulfonatophenyl)-methylen]-1,2-diaminoethan]-mangan-(III)-chlorid (V3). Außerdem wurde der herkömmliche Bleichaktivator N,N,N',N'-Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED) unter ansonsten gleichen Bedingungen, aber in einer Konzentration von 6 Gew.-%, ebenfalls getestet (V4).

Tabelle 1

Prozentuale Entfärbung in Abhängigkeit der Zeit

Substanz	8 Minuten	15 Minuten	30 Minuten
E1	64	75	88
E2	69 ^{a)}	82	87 ^{b)}
V1	31	44	58
V2	33	39	48
V3	37	42	53
V4	35	63	84

a) Wert nach 5 Minuten

b) Wert nach 28 Minuten

Man erkennt, daß durch die erfindungsgemäßen Verwendungen (E1 und E2) eine signifikant bessere Bleichwirkung erreicht werden kann als durch den konventionellen Bleichaktivator TAED in wesentlich höherer Konzentration (V4) und als bei Verwendung der aus EP 630 964 bekannten ähnlichen Komplexverbindungen (V1 bis V3).

Beispiel 2

In einem Launderometer wurden unter Verwendung eines bleichaktivatorfreien Waschmittels B1, enthaltend 16 Gew.-% Natriumperborat-Monohydrat, ein mit Currysaucen-Öl verunreinigtes Gewebe aus weißer Baumwolle bei 30°C 30 Minuten gewaschen. Nach Spülen und Trocknen wurde die Remission (Meßwellenlänge 460 nm) des augenscheinlich sauberen Testgewebes photometrisch bestimmt. Zusätzlich wurde in gleicher Dosierung ein Mittel B2, das 6 Gew.-% TAED und 94 Gew.-% B1 enthielt, unter den gleichen Bedingungen getestet. Den aus diesen Vergleichsversuchen erhaltenen Werten ist der unter Einsatz eines Mittels, das B1 und den Komplex E1 in einer Konzentration von 25 ppm bezogen auf Mangan enthielt (M1), klar überlegen (Tabelle 2).

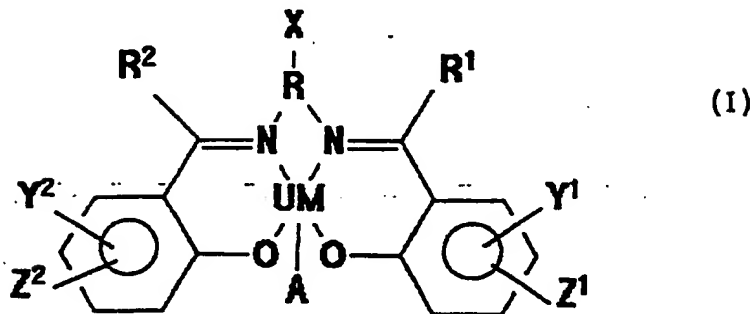
Tabelle 2

Remissionswerte [%]

Mittel	Remission
B1	48,1
B2	47,0
M1	51,0

Patentansprüche

1. Verwendung von Übergangsmetall(III)-Komplexen der Formel (I),



in der

UM Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium oder Molybdän ist,

R für einen Alkyl-, Alkenyl-, Phenyl- oder Cycloalkylrest steht, welcher gegebenenfalls alkyl- und/oder arylsubstituiert sein kann, mit insgesamt 1 bis 12 C-Atomen, wobei innerhalb R der kürzeste Abstand zwischen den mit UM komplexierenden N-Atomen 1 bis 5 C-Atome beträgt,

X für —H, —OR³, —NO₂, —F, —Cl, —Br oder —J steht,

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen,

Y¹ und Y² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen elektronenverschiebenden Substituenten stehen, wobei Y¹ und Y² nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

Z¹ und Z² unabhängig voneinander für Wasserstoff, —CO₂M, —SO₃M oder —NO₂ stehen,

M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall steht und

A für einen ladungsausgleichenden Anionliganden steht,

wobei Z¹ und Z² nicht Wasserstoff sind, wenn Y¹ und/oder Y² ein Alkylrest ist, und Z¹ und Z² nicht —SO₃M sind, wenn Y¹ und/oder Y² ein Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 4 C-Atomen, —NO₂ oder ein Halogen ist, als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.

2. Verwendung von Komplexen der Formel (I) zum Bleichen von Farbanschmutzungen beim Waschen von Textilien.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangsmetall UM im Komplex der Formel (I) Mangan ist.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R in Formel (I) eine Methylengruppe, 1,2-Ethylengruppe, 1,3-Propylengruppe, in Position 2 hydroxy- oder nitrosubstituierte 1,3-Propylengruppe, 1,2-Cycloalkylengruppe mit 4 bis 6 C-Atomen, insbesondere eine 1,2-Cyclohexylengruppe, oder eine o-Phenylengruppe ist.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Y¹ und Y² in Formel (I) unter der Hydroxygruppe, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Aryloxgruppen, der Nitrogruppe, den Halogenen, der Aminogruppe, welche auch mono- oder dialkyliert oder -aryliert sein kann, den linearen oder verzweigt-kettigen Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 6 C-Atomen, linearen oder verzweigt-kettigen Alkenylgruppen mit 2 bis 5 C-Atomen, und Arylgruppen, welche ihrerseits die vorgenannten Substituenten tragen können, ausgewählt werden.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Y¹ und Y² in Formel (I) unter den Alkenylgruppen, welche 1 oder 2 C—C-Doppelbindungen enthalten, wobei mindestens eine Doppelbindung in Konjugation zum Benzolring steht, ausgewählt werden.

7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkenylgruppe die Allyl- oder Vinylgruppe ist.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formel (I) die Substituenten Y¹ und Y² in 5-Stellung stehen und/oder identisch sind.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der ladungsausgleichende Anionligand A in den Verbindungen der Formel (I) ein- oder mehrwertig ist, wobei es im letzteren Fall entsprechend mehrere Übergangsmetallatome mit den Salen-Liganden neutralisiert und insbesondere ein Halogenid, ein Hydroxid, Hexafluorophosphat, Perchlorat oder das Anion einer Carbonsäure ist.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß R¹, R² und R³ unabhängig voneinander aus den Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, iso-Butyl- und tert-Butyl-Gruppen ausgewählt werden.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zu aktivierende Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische ausgewählt wird.

12. Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,0025 Gew.-% bis 2,5 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% eines Bleichkatalysators gemäß Formel (I) neben üblichen, mit dem Bleichkatalysat r verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

13. Waschmittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es 5—50 Gew.-%, insbesondere 8—30 Gew.-% anionisches und/oder nichtionisches Tensid, bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 5—40 Gew.-% Buildersubstanz, bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,2—0,7 Gew.-%, Enzym, bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 6—20 Gew.-%, organisches Lösungsmittel aus der Gruppe umfassend Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, Diäle mit 2 bis 4 C-Atomen sowie deren Gemische und die aus diesen Verbindungsklassen ableitbaren Ether, bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 1,2—17 Gew.-% pH-Regulator, enthält.
14. Waschmittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu den genannten Bestandteilen nicht über 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Persauerstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische, enthält.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

THIS PAGE BLANK (USPTO)